

**О МОДИФИКАЦИИ УРЕТАНОВЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ
МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ДИОЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ МОЧЕВИННЫЕ ГРУППЫ**

Кулешов В. П., Архиреев В. П., Тейтельбаум Б. Я.

Известно, что уретановые эластомеры, полученные с использованием в качестве удлинителей цепи диаминов, обладают лучшим комплексом физико-механических свойств и термической стойкостью по сравнению с полимерами, где удлинителями являются гликоли. Это обусловлено образованием в ходе реакции мочевинных и биуретовых групп [1]. Однако токсичность диаминов и чрезмерно высокая скорость взаимодействия с дизоцианатами ограничивают их применение [2].

Представляло интерес изучить возможность получения уретановых термоэластопластов (ТЭП) с использованием в качестве удлинителей цепи своеобразных диолов — диоксиалкилзамещенных мочевин, где мочевинные группы существуют в «готовом» виде [3].

ТЭП синтезировали на основе полибутиленадипината с $M_n=1800$, 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) или 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 1,4-бутандиола (БД). В качестве модифицирующих добавок использовали гексаметилен-1,6-ди-(2-оксиэтил)мочевину и дифенилметан-4,4'-ди-[(2-оксиэтил)мочевину] (соответственно ГММ и ДФМ).

ГММ и ДФМ были получены в соответствии с методикой [3]. Перед синтезом полимеров ГМДИ и БД перегоняли в вакууме, МДИ перекристаллизовывали из *n*-гептана. Все ТЭП получали двухстадийным методом [4]. Мольное соотношение полизефир : дизоцианат : удлинитель цепи во всех случаях оставалось постоянным и было равно 1 : 2, 3 : 1; при этом часть бутандиола заменили диолами, содержащими мочевинные группы. Исследования свойств ТЭП проводили спустя 2 недели после выдержки при комнатной температуре.

В ходе исследования выяснилось, что наиболее целесообразной является замена лишь малой части «обычного» удлинителя (бутандиола) на диоксиалкилзамещенную мочевину. Это вызвано тем, что введение большого числа мочевинных групп значительно понижает эластичность ТЭП. К тому же, при данном методе синтеза введение больших количеств диолов с мочевинными группами невозможно из-за малой их растворимости в форполимере. Тем не менее, оказалось, что малые содержания указанных диолов существенно влияют на свойства полимера.

На рис. 1 приведены зависимости предела прочности при растяжении и относительного удлинения полученных ТЭП от содержания модифицирующей добавки.

Анализ данных показывает, что замена 0,01 моля бутандиола на диол с мочевинными группами увеличивает разрывную прочность ТЭП на основе ГМДИ в 2,5–3 раза, на основе МДИ – на 30–40%.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что прочность ТЭП на основе ГМДИ вдвое более низкая, чем у ТЭП на основе МДИ, сравнивается с ней под влиянием малых добавок модифицирующих диолов. При этом ГММ и ДФМ действуют, в общем, одинаково. Замена на модифицирующий диол более 0,01 моля бутандиола начинает ухудшать свойства ТЭП.

Наблюдаемые явления становятся понятными в свете представлений о физической структуре ТЭП данного типа [5]. Специфика их свойств обусловлена блок-сополимерной природой и способностью полизефирного и диол-уретанового блоков к сегрегации в микрообъемах (микрорасслоение). Образующиеся при этом диолуретановые домены способны кристаллизоваться, причем в сополимерах на основе ГМДИ этот процесс протекает намного быстрее, чем в случае сополимеров из МДИ [6]. Кристаллизационные процессы наблюдаются также в полизефирной матрице, так что в материале могут существовать две кристаллические фазы [6].

Следует полагать, что наблюдавшийся нами эффект воздействия мочевиносодержащих диолов заключается именно в их влиянии на кристаллизационные явления в изучаемых ТЭП. Об этом свидетельствуют исследования, выполненные для полимеров на основе ГМДИ методами термического анализа. На рис. 2 приведены полученные на установке для комплексного анализа [7] кривые ДТА и термомеханические кривые для модифицированного и немодифицированного полимеров. Образцы массой ~0,05 г были аморфизованы прогреванием при 180° в течение 10 мин. с последующей закалкой в жидким азоте.

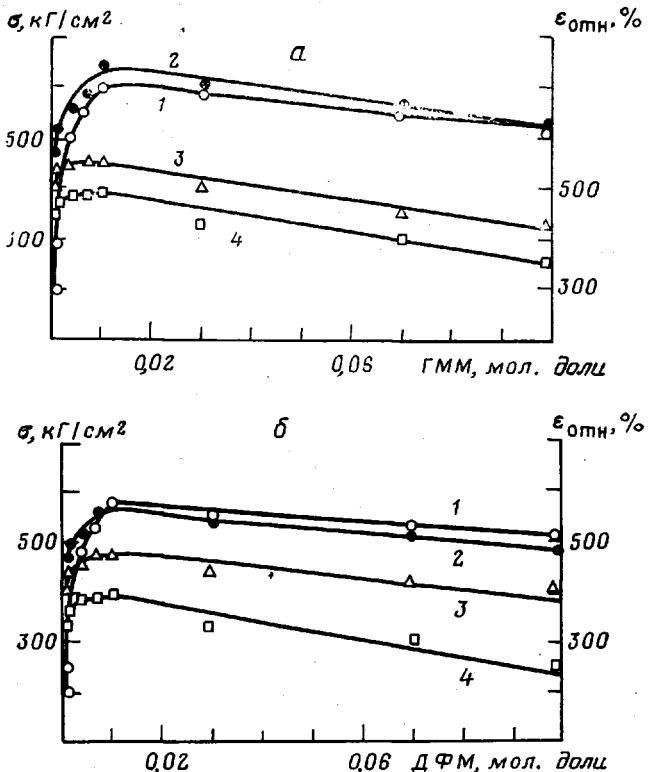


Рис. 1. Зависимость предела прочности при растяжении σ (1, 2) и относительного удлинения ε (3, 4) ТЭП на основе ГМДИ (1, 3) и МДИ (2, 4) от мольной доли ГММ (а) и ДФМ (б), использованного для замены бутандиола

Как видно из этих данных, в ТЭП на основе полибутиленадипината, ГМДИ и БД указанного состава кристаллизуются в соответствии с ранее имевшимися данными [6] как гибкий полиэфирный блок, так и жесткий — диолуретановый. Экзопик с максимумом ~−20° и эндопик с минимумом ~45° на кривых ДТА могут быть приписаны соответственно кристаллизации и плавлению полиэфирного блока в ходе нагревания. Наиболее важные наблюдения касаются кристаллизации жесткого блока. В немодифицированном ТЭП (рис. 2, кривая 1) диолуретановый блок закристаллизовывается уже в ходе охлаждения при закалке перед опытом, так что на кривой ДТА обнаруживается только пик плавления в области 140–145°.

В ТЭП, синтезированных с заменой 0,01 моля бутандиола на ГММ (кривая 2), кристаллизационная способность жесткого блока существенно понижена: он уже не успевает закристаллизоваться во время закалки и кристаллизуется в ходе эксперимента (экзопик при 70°). Увеличение содержания ГММ до 0,1 моля приводит к столь сильному затруднению крис-

талализации диолуретанового блока, что пик плавления соответствующих кристаллов на кривой ДТА вырождается (рис. 2, кривая 3).

Судя по термомеханическим кривым, уровень высокоэластических деформаций аморфизованных образцов ТЭП у полимера, содержащего модифицирующую добавку, оказывается более низким. Поскольку кристаллизационные процессы происходят в области горизонтального плато на кривых, изменения состояния образцов в режиме постоянного действия на них нагрузки не проявляются.

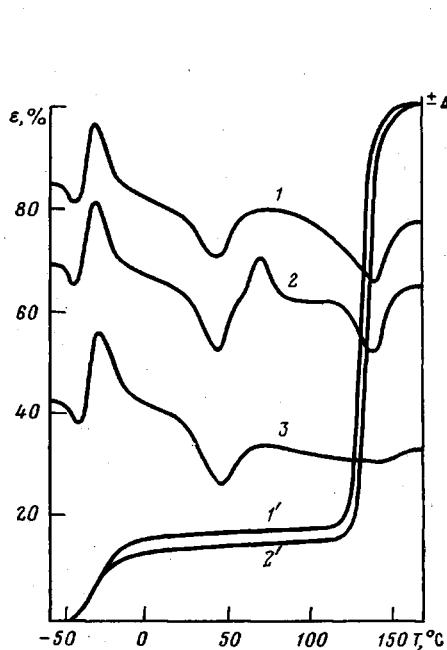


Рис. 2

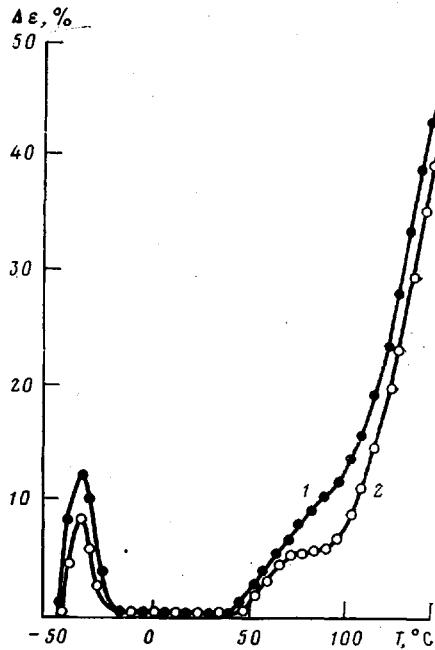


Рис. 3

Рис. 2. Кривые ДТА (1–3) и термомеханические кривые (1', 2') закаленных образцов ТЭП при мольном соотношении полиизобутиленадипинат : ГМДИ : БД : ГММ: 1, 1' – 1 : 2,3 : 1,0; 2, 2' – 1 : 2,3 : 0,99 : 0,01; 3 – 1 : 2,3 : 0,9 : 0,1

Рис. 3. Зависимость деформируемости закаленных образцов ТЭП от температуры при мольном соотношении полиизобутиленадипинат: ГМДИ : БД : ГММ: 1 – 1 : 2,3 : 1 : 0; 2 – 1 : 2,3 : 0,99 : 0,01

Однако они четко обнаруживаются при использовании метода переменного нагружения. В специальных экспериментах, выполненных на автоматической установке [8], на образец непрерывно действовал небольшой груз ($0,64 \text{ кГ}/\text{см}^2$), и в ходе линейного нагревания каждые 2 мин. прилагали груз $16 \text{ кГ}/\text{см}^2$ на время 10 сек. Отсчитанные по полученным диаграммам значения деформируемости при каждом наложении груза отложены на рис. 3 как функция температуры.

Низкотемпературный пик обусловлен развитием высокоэластических деформаций в результате размягчения застеклованного полимера и последующим «ожестчением» материала вследствие кристаллизации полиизобутиленадипинатного блока. Уровень деформируемости закристаллизованного полимера близок к нулю. Плавление этой кристаллической фазы $\sim 45^\circ$ вызывает новый подъем кривых. Однако на кривой 2 четко обозначается площадка при 70 – 80° , свидетельствующая о том, что в полимере происходит процесс, тормозящий развитие деформации. Мы объясняем это в соответствии с данными ДТА процессом кристаллизации диолуретанового блока в ходе нагревания. Итак, результаты ДТА свидетельствуют о том, что диолуретановый блок модифицированного ТЭП удается закалить в аморфизо-

ванном виде, в отличие от немодифицированного, исключительно высокая кристаллизационная способность которого обусловлена сохранением доменной структуры даже при температурах намного выше температуры плавления рассматриваемого блока [6]. Понижение скорости кристаллизации благотворно сказывается на формировании свойств ТЭП, поскольку при этом образуется менее дефектная кристаллическая структура. Однако с увеличением содержания мочевиносодержащего диола звенья этих удлинителей сами начинают играть роль дефектов в кристаллической структуре бутандиолуретана, что отрицательно сказывается на свойствах материала.

Известно, что примесь сомономера приводит к понижению кристаллизационной способности высококристаллических гомополимеров. С ростом концентрации звеньев различных сомономеров степень кристалличности полимеров более или менее быстро падает до нуля [9]. Видимо, влияние модификатора на свойства ТЭП, подобных исследуемым, может быть вызвано и другими диолами, неизоморфными «основному» удлинителю.

Таким образом, модификация диола-удлинителя позволяет улучшить свойства ТЭП на основе ГМДИ посредством регулирования кристаллизационных процессов в сополимерной системе. Что же касается влияния модифицирующих добавок диолов с мочевинными связями на ТЭП, синтезированных с МДИ, то оно оказывается более умеренным потому, что кристаллизационные процессы в них протекают и без того достаточно медленно, так что формируется структура, близкая к оптимальной.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20 II 1978

Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 387.
2. Д. А. Майер, В кн. Вулканизация эластомеров, «Химия», 1967, стр. 369.
3. В. П. Архиреев, В. Г. Костромина, Е. В. Кузнецов, Ж. орган. химии, 6, 2033, 1970.
4. Н. В. Панова, Б. Е. Мюллер, Н. П. Апухтина, Э. Ф. Губанов, М. Ш. Ягфаров, Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., Б13, 129, 1971.
5. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 94.
6. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Апухтина, Л. А. Черкасова, Т. А. Ягфарова, В. П. Зерминова, Н. А. Палихов, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, вып. 12, 127.
7. В. П. Кулешов, Е. В. Кузнецов, Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по термическому анализу, «Наука», 1976, стр. 45.
8. Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., А10, 969, 1968.
9. K. J. Bombaugh, B. H. Clampitt, J. Polymer Sci., A3, 803, 1965.